

PRODUCTION OF RING OPENING POLYMER

Patent Number: JP6073168
Publication date: 1994-03-15
Inventor(s): OTSUKI TOSHITAKA; others: 01
Applicant(s): JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
Requested Patent: ☐ JP6073168
Application JP19920252046 19920827
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G61/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To stably obtain the subject polymer good in fluidity and low birefringent properties without producing gels, etc., in injection molding a hydro generated polymer thereof in high yield by carrying out the metathetic ring opening polymerization of a monomer composed of a norbornene derivative according to a specific method.

CONSTITUTION: A monomer composed of a norbornene derivative of the formula [A and B are H or 1-10C hydrocarbon; X and Y are H, halogen, etc.; (m) and (q) are 0 or 1; (s) is 0 or a positive number] (preferably 8-methyl-8-carboxymethyltetracyclo[4.4.0.1<2.5>.1<7.10>]-3-dodecene), a metathetic catalyst, a molecular weight modifier (preferably 1-butene, etc.) and a polymerization solvent (preferably an aromatic hydrocarbon) are continuously or intermittently fed to a reactor and a polymer solution or a slurry substance is continuously or intermittently taken out from the reactor at the same time. For example, a combination, etc., of WCl_6 , $(C_2H_5)_2AlCl$ and alcohols is used as the metathetic catalyst. Furthermore, the reaction is preferably carried out at 20-180 deg.C under atmospheric pressure to 10atm.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-73168

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 8 G 61/08

識別記号
NLH

庁内整理番号
8215-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-252046	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成4年(1992)8月27日	(72) 発明者	大月 敏敬 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	飯尾 章 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 開環重合体の製造法

(57) 【要約】

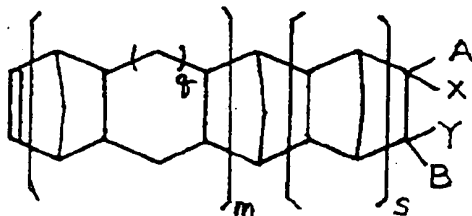
【目的】 良好な流動性および低複屈折性を示し、開環重合体の水素添加物を射出成形する際においてシルバーストリークやゲルが発生しない重合体を製造するための製造方法を提供することにある。

【構成】 特定のノルボルネン系単量体をメタセシス開環重合させる開環重合工程を含む重合体の製造方法であって、開環重合工程において特定の単量体、メタセシス触媒、分子量調節剤および重合溶媒を連続的または間欠的に添加する重合体の連続開環重合方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1で表わされる少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体をメタセシス開環重合させるに際し、該単量体、メタセシス触媒、分子量調節剤および重合溶媒を反応器に連続的または間欠的に供給し、かつ重合体溶液またはスラリー体を該反応器から連続的または間欠的に取り出すことを特徴とする開環重合体の製造法。

【化1】



【化1中、AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子、ハロゲン原子または一価の有機基を示し、mは0または1、sは0または正の整数、qは0または1である。】

【請求項2】 反応器を2器以上連結し、(n-1)段目に供給した単量体の60重量%以下の単量体をn段目の反応器に供給することを特徴とする請求項1の開環重合体の製造法。

【請求項3】 反応器を2器以上連結し、n段目の反応器の重合溶液を(n-1)段目の反応器中の液温よりも5℃以上下げることとを特徴とする請求項1の開環重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は重合体の連続製造法に関し、特に、分子量分布の狭いメタセシス開環重合体の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、透明樹脂は自動車部品、照明機器、電気部品など通常の透明性が要求される成形品の材料として用いられ、特に最近においては、光学的性質が重視される光学材料としての応用が進みつつある。斯かる用途に好適に用いられる透明樹脂として、ノルボルネン誘導体よりなる単量体をメタセシス触媒の存在下にメタセシス開環重合させて得られる開環重合体およびそれらの水素添加物が知られており、これらの開環重合体および水素添加物は、透明性、低吸水性、低複屈折性、高耐熱性を兼ね備えているものである。

【0003】 しかし、これらの開環重合体のうち分子量の大きいものは、流動性が不十分で加工が困難であり、形成複屈折が発生しやすくなる。また、分子量の小さいものは、その水素添加物を射出成形する際においてシルバーストリークが発生したり、成形品の表面にベツキが生じたりする。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 通常、メタセシス開環重合を行なう際には、オレフィン化合物よりなる分子量調節剤の存在下に重合反応を行うことによって分子量の調節を行うことが知られている。しかしながら、オレフィン化合物からなる分子量調節剤の存在下にメタセシス開環重合反応を行うだけでは、開環重合体の分子量分布を十分にコントロールすることは困難である。すなわち、オレフィン化合物よりなる分子量調節剤は、ノルボルネン誘導体よりなる単量体に対して活性が低いものであり、開環重合反応開始時において、単量体に対する分子量調節剤の割合が適当であっても、開環重合反応の進行に伴って、単量体に対する分子量調節剤の割合が徐々に過大になって、反応後期においては低分子量体の開環重合体が生成する。これは、開環重合反応による単量体の減少速度が、分子量調節剤であるオレフィン化合物の減少速度に比べて大きいために、単量体に対する分子量調節剤の割合が経時的に変化（増加）するからである。

【0005】 以上のように、オレフィン化合物よりなる分子量調節剤を反応系に単に共存させるだけでは、分子量分布を調節することが困難であり、好適な分子量分布のメタセシス開環重合体を得ることができない。

【0006】 このような背景において、本発明者は、開環重合反応に供される単量体の一部を、メタセシス触媒および分子量調節剤と共に反応系に仕込んで開環重合反応を開始し、前記単量体の残部を、連続的あるいは断続的に反応系に添加しながら開環重合反応を進行させる重合体の製造法を見出し、これについて提案を行った（特願平3-324031号明細書参照）。この製造法によれば、好適な分子量分布のメタセシス開環重合体を得ることができる。しかし、この方法においては、開環重合反応開始後直ちに単量体の残部の添加を開始しなければ、高い収率で開環重合体を得ることができず、また、高い収率を達成するためには、単量体の残部の添加速度を正確にコントロールしなければならず、高い収率の重合体を安定的に得るための方法として十分満足できるものではない。

【0007】 本発明は以上のような事情に基いてなされたものであって、その目的は、良好な流動性および低複屈折性を示し、かつ、開環重合体の水素添加物を射出成形する際においてシルバーストリークやゲルが発生しない、好適な分子量分布の重合体を、高い収率で安定的に製造するための重合体の製造法を提供することにある。

【0008】

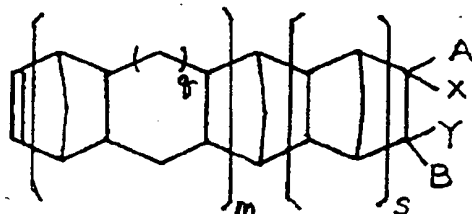
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、開環重合反応に供されるノルボルネン誘導体よりなる単量体、メタセシス触媒、分子量調節剤および重合溶媒を連続攪拌槽型反応器に連続的に導入させ、開環重合反応を行わせることにより分子量分布の狭い開環重合体を、高い収率で安定

的に得られることを見出し、斯かる知見に基いて本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明の重合体の製造法は、下記化2で表わされる少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体（以下「特定単量体」ともいう）をメタセシス開環重合させるに際し、該単量体、メタセシス触媒、分子量調節剤および重合溶媒を反応器に連続的または間欠的に供給し、かつ重合体溶液またはスラリー体を該反応器連から連続的または間欠的に取り出すことを特徴とする。

【0010】

【化2】



【0011】【化2中、AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子、ハロゲン原子または一価の有機基を示し、mは0または1、sは0または正の整数、qは0または1である。】

【0012】以下、本発明について具体的に説明する。
 <特定単量体>本発明の製造法に用いられる特定単量体は、上記化2で表されるノルボルネン構造を有する化合物である。特定単量体のうち、上記化2におけるXまたはYが極性基、特に式 $-(CH_2)_q$ 、 $COOR^1$ で表わされる基である特定単量体は、得られる開環重合体の水素添加物が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点で好ましい。上記の式において、 R^1 は炭素原子数1～12の炭化水素基である。また、nの値が小さいものほど、得られる開環重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらにnが0である特定単量体は、その合成が容易である点で、また、得られる開環重合体のガラス転移温度が高いものとなる点で好ましい。さらに、上記化2におけるAおよびBはアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、特に、このアルキル基が、上記の $-(CH_2)_q$ 、 $COOR^1$ で表わされる基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが好ましい。また、上記化2においてmが0、sが1である特定単量体は、ガラス転移点の高い開環重合体得られる点でmが0、sが0のものより好ましい。

【0013】上記化2で表わされる特定単量体の具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-8-デセン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{1,12}]-4-ペンタデセン、トリシクロ[4.4.0.

1^{2,5}]-3-ウンデセン、5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシn-プロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシn-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシn-プロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシn-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ノルボルネン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、エチルテトラシクロドデセン、6-エチリデン-2-テトラシクロドデセン、トリメタノオクタヒドロナフタレン、ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデセン、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-エイコセン、ヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセンなどを挙げることができる。これらのうち、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンは、これを開環重合させて得られる重合体が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点で好ましい。上記の特定単量体は必ずしも単独で用いる必要はなく、2種以上を用いて開環共重合反応を行うこともできる。

【0014】<共重合性単量体>開環重合工程においては、上記の特定単量体を単独で開環重合させてもよいが、当該特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させてもよい。この場合に使用される共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-3-デセンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。更にポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。そして、この

場合に得られる開環共重合体の水素添加物は、耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用である。

【0015】＜メタセシス触媒＞本発明において、開環重合反応はメタセシス触媒の存在下に行われる。このメタセシス触媒は、(a) W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表ⅠA族元素（例えばLi、Na、Kなど）、ⅡA族元素（例えばMg、Caなど）、ⅢB族元素（例えばZn、Cd、Hgなど）、ⅢⅠA族元素（例えばB、Alなど）、ⅣA族元素（例えばSi、Sn、Pbなど）あるいはⅣB族元素（例えばTi、Zrなど）の化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。またこの場合に触媒の活性を高めるために、後述の添加剤(c)が添加されたものであってもよい。

(a) 成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_3$ など特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

(b) 成分の具体例としては、 $n-C_4H_9$ 、Li、(C₂H₅)₃Al、(C₂H₅)₂AlCl、(C₂H₅)_{1.5}AlCl_{1.5}、(C₂H₅)₂AlCl₂、メチルアルモキシサン、LiHなど特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、更に特開平1-240517号公報に示される化合物を使用することができる。

【0016】メタセシス触媒の使用量としては、上記

(a)成分と特定単量体とのモル比で

「(a)成分：特定単量体」が、通常1：500～1：50000となる範囲、好ましくは1：1000～1：10000となる範囲とされる。

(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で(a)：(b)が1：1～1：50、好ましくは1：2～1：30の範囲とされる。

(a)成分と(c)成分との割合は、モル比で(c)：(a)が0.005：1～15：1、好ましくは0.05：1～7：1の範囲とされる。

【0017】＜開環重合反応用溶媒＞開環重合反応において用いられる溶媒（分子量調節剤溶液を構成する溶媒、特定単量体および/またはメタセシス触媒の溶媒）としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロ

ロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン、アリールなどの化合物、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量としては、「溶媒：特定単量体（重量比）」が、通常1：1～10：1となる量とされ、好ましくは1：1～5：1となる量とされる。

【0018】＜分子量調節剤＞開環重合体の分子量の調節は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節する。ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどのα-オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。

これらの分子量調節剤は、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される特定単量体1モルに対して0.005～0.4モル、好ましくは0.02～0.3モルとされる。

【0019】＜開環重合工程＞開環重合工程においては、特定単量体をメタセシス触媒、分子量調節剤、および重合溶媒と共に反応器に連続的または間欠的に導入し、開環重合反応を行わせる。

【0020】ここで、反応器は特定単量体、メタセシス触媒、分子量調節剤、および重合溶媒等の原料を、反応器の一端から連続的に供給し反応させ、かつ同時に生成物を他端から取り出すように構成された反応器、例えば連続攪拌槽型反応器であり、攪拌のために通常、タービン翼、パドル翼、ダブルヘリカル翼等の攪拌機が備え付けられている。また、本発明においては、攪拌により実質的に完全混合流れが成立することが好ましい。さらに本発明において反応器には、反応系の加熱および冷却コントロールが可能のようにジャケットが備え付けられていても良く、反応器内部に加熱、冷却用コイルなどが取り付けられていても良い。一般に反応器を複数直列につないだとき、その反応器の個数を段数というが、本発明においては、この段数は1段以上とされ通常10段以下である。本発明において、反応器は好ましくは1段から3段で反応は実施されるが、分子量分布の狭い重合体を得るためには一段目の反応器出口での重合率を出来る限り上げることが好ましく、重合率50～99.9%とすることが好ましく、より好ましくは80～99.9%、さらに好ましくは90～99.9%である。一段目の反応器出口での重合率が低い場合には、二段目の反応器中

での単量体と分子量調節剤の比が一段目の反応器中での比と大きく異なるため分子量分布を広げる原因となる。

【0021】さらに、反応器を2器以上連結して用いる場合には、 $(n-1)$ 段目に供給した単量体の60重量%以下の単量体を n 段目の反応器に追加供給することにより分子量分布のより狭い開環重合体を製造することができる。これは、本発明においては単量体と分子量調節剤の反応性が大きく異なるために、反応器入口において供給された単量体と分子量調節剤の比（単量体/分子量調節剤）に対して、出口においてはその比が小さくなり、次の反応器中では低分子量体が生成し分子量分布を広げる原因となる可能性がある。かかる問題が生ずる場合には前段での単量体/分子量調節剤の比に等しくなるように後段での単量体を追加供給することに好ましい。この時、メタセシス触媒は添加しても添加しなくても良く、また分子量調節剤は添加しない方が好ましい。

【0022】さらに、反応器を2器以上連結して用いる場合には、 n 段目の反応器の重合溶液を $(n-1)$ 段目の反応器中の液温よりも5℃以上、さらに好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上下げることも、上記問題によって生ずる低分子量体の生成を制御することができる。これは、分子量調節剤が同量であっても重合温度が低温であるほど高分子量体が生成しやすく、後段反応器における低分子量体の生成を抑制できるためである。

【0023】特定単量体、分子量調節剤およびメタセシス触媒の添加方法としては、特定単量体と分子量調節剤を共通の溶媒に溶解させた単量体-分子量調節剤溶液を調製し、この単量体-分子量調節剤溶液とメタセシス触媒を別々の原料供給ラインから反応器に供給するのが一般的であるが、メタセシス触媒の(a)および(b)成分のいずれかを予め単量体-分子量調節剤溶液に混合させて供給することもできる。これら原料供給ラインは直接反応器に接続されていても良く、また場合によっては反応器の直前で混合されて反応器に供給することもできる。また、メタセシス触媒の(a)成分および(b)成分は、開環重合反応の開始前における混合を避けるために、それぞれ、異なる経路から別々に添加することが好ましい。また、触媒は通常一段目の反応器にのみ供給されるが、必要に応じて二段目以降の反応器に追加供給することも出来る。

【0024】開環重合工程の一例を具体的に説明すれば、反応器を1~3段連結した反応装置を用い、特定単量体と分子量調節剤が溶媒に溶解されてなる溶液、メタセシス触媒の(a)成分(b)成分をそれぞれ別ラインから一段目の反応器に連続的または間欠的に送液し開環重合反応を行わせる。一段目の反応器から流出した反応混合液は二段目の反応器中でさらに重合反応を進行させる。各反応器では、所定の重合率となるように反応温度および滞留時間を制御する。滞留時間の制御は、供給

液流量を変化させる方法、反応器の容量を変化させる方法、オーバーフローパイプの高さ等の調整により反応液量を変化させる方法等により行われる。ここに、開環重合反応における反応温度としては、通常0~200℃とされ、好ましくは20~180℃とされる。また、反応圧力としては、常圧~30気圧とされ、好ましくは常圧~10気圧とされる。

【0025】以上の開環重合工程によって、分子量分布の狭いメタセシス開環重合体が得られる。このように、分子量分布の狭い開環重合体が得られる理由としては、開環重合反応中において、分子量調節剤の割合が、ほぼ一定の割合に維持されるためである。

【0026】本発明によって得られる開環重合体の固有粘度(η_{inh})は0.2~5.0の範囲にあることが好ましい。また、当該開環重合体のGPC測定によるポリスチレン換算の平均分子量(溶媒:テトラヒドロフラン)としては、数平均分子量(M_n)が、通常 $0.8 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^4$ 、好ましくは $1.5 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^4$ とされ、重量平均分子量(M_w)が、通常 $2.5 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^4$ 、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ とされる。また、分子量分布(M_w/M_n)は、通常1.5~4.5、好ましくは1.5~4.0、さらに好ましくは1.5~3.5とされる。平均分子量が大き過ぎる場合には、得られる開環重合体およびその水素添加物が十分な流動性を有するものとはならず、また形成複屈折が発生しやすくなる。一方、平均分子量が小さ過ぎる場合には、開環重合体の水素添加物を射出成形する際においてシルバーストリークが発生し、また、成形品の表面にベタツキが生じたりする傾向がある。

【0027】<水素添加工程>以上のようにして得られる開環重合体は、水素添加触媒を用いて水素添加できる。水素添加反応は、通常の方法、すなわち、開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧~300気圧、好ましくは3~200気圧の水素ガスを0~200℃、好ましくは20~180℃で作用させることにより行われる。水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/ n -ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、トリ

クロロビストリフェニルホスフィンルテニウム、クロロヒドロカルボニルビストリフェニルホスフィンルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。これらの水素添加触媒は、開環重合体：水素添加触媒（重量比）が、 $1:1 \times 10^{-4} \sim 1:2$ となる割合で使用される。このように、水素添加することにより、得られる水素添加重合体は優れた熱安定性を有するものとなり、成形加工時や製品としての使用時の加熱によってはその特性が劣化することはない。ここに、水素添加率は、通常50%以上、好ましく70%以上、更に好ましくは90%以上である。

【0028】本発明の製造法により製造される重合体には、公知の酸化防止剤、例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン；紫外線吸収剤、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどを添加することによって安定化することができる。また、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。

【0029】本発明の製造法により製造される重合体およびその水素添加重合体は、公知の成形手段、例えば射出成形、圧縮成形、押出成形法などを用いて成形品を作製することができる。

【0030】また、作製された成形品の表面に、無機化合物、シランカップリング剤などの有機シリコン化合物、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂などからなるハードコート層を形成することができる。ハードコート層の形成手段としては、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法を挙げることができる。これによって、成形品の耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性および透湿性などを向上させることができる。

【0031】本発明の製造法により製造される重合体の用途は特に限定されるものではなく、広い範囲にわたつ

表1

	反応器1	反応器2
重合率	92%	99%
数平均分子量 (Mn)	23000	21000
重量平均分子量 (Mw)	61000	60000
Mw/Mn	2.7	2.9
η_{inh}	0.49	0.48

【0034】②水素添加工程

開環重合体A-1の100部をテトラヒドロフラン20

*て使用することができ、例えば、一般カメラ用レンズ、ビデオカメラ用レンズ、望遠鏡レンズ、レーザビーム用レンズなどのレンズ類、光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスクなどの光ディスク類などの光学材料として特に好適に使用することができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。なお、以下において、「部」は「重量部」を示す。

【0033】【実施例1】

①開環重合工程

連続攪拌槽型反応器を2段連結した重合設備で連続重合を実施した。反応器の攪拌翼は上段がバドル翼4枚、下段がタービン翼4枚からなる2段の翼を用いた。反応器の下部のラインから特定単量体として8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンを用い、特定単量体30部、1-ヘキセン0.54部、トルエン90部からなる溶液を10kg/hrの速度で容量20リットルの反応器1に供給した。また別のラインから六塩化タングステンのジメトキシエタン溶液（濃度0.05モル/リットル）とジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液（濃度1.20モル/リットル）をそれぞれ43ml/hr、36ml/hrの速度で反応器1に供給した。反応溶液の温度を80℃となるように反応器のジャケットでコントロールした。また、滞留時間が1時間となるように、オーバーフローラインの高さを調整した。反応器1の反応液はオーバーフローラインから容量40lの反応器2に送液した。反応器2の内温は100℃となるように反応器のジャケットでコントロールした。反応器1および反応器2出口での重合率、固有粘度（ η_{inh} ；クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl）、GPC測定によるポリスチレン換算の平均分子量（展開溶媒：テトラヒドロフラン）は下記表1に示すとおりであった。開環重合反応終了後、反応系の溶液を多量のメタノール中に加えて開環重合体を析出させ、濾別分離後、真空乾燥を行って白色粉末状の開環重合体A-1を得た。

00部に溶解して重合体溶液を調製した。この重合体溶液に、水素添加触媒としてパラジウム触媒（活性炭担持

触媒：パラジウム濃度＝5重量％）10部を加え、オートクレーブ中で水素ガス圧150kg/cm²、温度150℃で4時間加熱することにより水素添加反応を行った。反応終了後、反応系の冷却および水素ガスの放圧を行い、更に水素添加触媒を濾別し、濾液にメタノールを添加して水素添加重合体を凝固させ、乾燥して回収した。この水素添加重合体の水素添加率は実質上100%であった。また、前記と同様にして数平均分子量を測定したところ、21000であり、水素添加前と同一であった。

【0035】③光ディスク板の製造

得られた水素添加重合体100部に、酸化防止剤「イルガノックス1010」（チバガイギー社製）0.2部を添加し、押出機（押出温度290℃）によりペレットを作製した。作製したペレットを、射出成形機「DISK 5」（住友重機工業社製：成形温度300℃）を用いて射出成形を行い、光ディスク板を製造した。この光デ*

表2

	反応器1	反応器2
重合率	94%	99%
数平均分子量 (Mn)	30000	28000
重量平均分子量 (Mw)	77000	76000
Mw/Mn	2.6	2.7
η_{inh}	0.56	0.55

開環重合体A-1に代えて、開環重合体A-2を用いたこと以外は実施例1と同様にして水素添加工程を実施し、得られた水素添加重合体を用いて実施例1と同様にして光ディスクを製造した。この光ディスク板の外観を目視検査したところ、シルバーストリックおよびゲルの発生は認められなかった。また、複屈折値は1.4と良好であった。

【0037】（実施例3）開環重合工程において、特定単量体として6-エチリデン-2-テトラシクロドデセン30部、1-ヘキセン0.55部、トルエン90部を用い、二段目の反応器の内温を90℃になるようにコントロールしたこと以外は実施例1と同様にして開環重合反応を行い、白色粉末状の開環重合体A-3を得た。以上のようにして得られた開環重合体A-3の最終重合率は98.5%、固有粘度（ η_{inh} ）は0.52dl/gであり、GPC測定によるポリスチレン換算の平均分子量は、数平均分子量Mn＝2.3×10⁴、重量平均分子量Mw＝6.8×10⁴（Mw/Mn＝3.0）であった。開環重合体A-1に代えて、開環重合体A-3を用いたこと以外は実施例1と同様にして水素添加工程を実施し、得られた水素添加重合体を用いて実施例1と同様にして光ディスクを製造した。この光ディスク板の外観を目視検査したところ、シルバーストリックおよびゲ

*イスク板の外観を目視検査したところ、シルバーストリックおよびゲルの発生は認められなかった。また、複屈折値は1.1と良好であった。

【0036】（実施例2）開環重合工程において、特定単量体としてペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{3,13}]-3-ペンタデセンを用い、反応器1に送液する溶液を特定単量体30部、1-ヘキセン0.43部、トルエン90部からなる溶液に変更し、ジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液に代えてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液（濃度1.15モル/l）を5.6ml/hrの速度で反応器1に供給し、反応器2に特定単量体10部を0.8Kg/Hrの速度で供給したこと以外は実施例1と同様にして開環重合反応を行い、白色粉末状の開環重合体A-2を得た。以上のようにして得られた開環重合体A-2の重合率、固有粘度（ η_{inh} ）、GPC測定によるポリスチレン換算の平均分子量は、下記表2のとおりであった。

ルの発生は認められなかった。また、複屈折値は2.7と良好であった。

【0038】（比較例1）ジャケットを有する反応容器の内部を窒素ガスで置換し、この反応容器内に、トルエン65部と、1-ヘキセン0.91部と、ジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液（濃度1.20モル/l）0.6部とを加え、攪拌しながら80℃に加熱した。次いで、六塩化タングステンのジメトキシエタン溶液（濃度0.05モル/l）0.7部を添加した。5分間経過後、反応温度を80℃に保ち、特定単量体のトルエン溶液35部（特定単量体：トルエン＝25部：10部）を、1時間にわたり連続的に添加しながら開環重合反応を行った。特定単量体の全量が添加された後、反応温度を80℃に保ちながら、更に2時間開環重合反応を行った。開環重合反応終了後、反応系の溶液を多量のメタノール中に加えて開環重合体を析出させ、濾別分離後、真空乾燥を行って白色粉末状の開環重合体A-4を得た。以上のようにして得られた開環重合体A-4の収率は56%に止まった。この開環重合体A-4の固有粘度（ η_{inh} ）は0.39dl/g（クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl）であり、GPC測定によるポリスチレン換算の平均分子量は、数平均分子量Mn＝1.1×10⁴、重量平均分子量Mw＝4.5×10⁴

13

($M_w/M_n = 4.1$)であった。

【0039】〔比較例2〕ジャケットを有する反応容器の内部を窒素ガスで置換し、この反応容器内に、トルエン75部と、特定単量体25部と、1-ヘキセン1.8部と、ジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液(濃度1.20モル/リットル)0.32部とを仕込み、攪拌しながら80℃に加熱した。次いで、六塩化タングステンのジメトキシエタン溶液(濃度0.05モル/リットル)0.38部を添加し、開環重合反応を開始した。開環重合反応は、反応温度を80℃に保ちながら3時間行った。開環重合反応終了後、反応系の溶液を多量のメタノール中に加えて開環重合体を析出させ、濾別分離後、真空乾燥を行って白色粉末状の開環重合体A-5を得た。以上のようにして得られた開環重合体A-5の収率は94.7%、固有粘度(η_{inh})は0.47 dl/gであり、GPC測定によるポリスチレン換算の平均分子量は、数平均分子量 $M_n = 1.1 \times 10^4$ 、重量平均分子量 $M_w = 5.0 \times 10^4$ ($M_w/M_n = 4.1$)

14

6)であった。開環重合体A-1に代えて、開環重合体A-5を用いたこと以外は実施例1と同様にして水素添加工程を実施し、得られた水素添加重合体を用いて実施例1と同様にして光ディスクを製造した。この光ディスク板の外観を目視検査したところ、シルバーストリークの発生が認められた。また、複屈折値は50以上であった。

【0040】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、特定単量体、分子量調節剤およびメタセシス触媒を連続的に、完全混合流れ型の反応器に供給し開環重合反応を進行させるので、反応中における分子量調節剤と特定単量体の比が一定に保たれ、低分子量体および高分子量体の生成が抑制され、分子量分布の狭い開環重合体が高い収率で安定的に得られる。そして、得られる開環重合体は、良好な流動性および低複屈折性を示し、しかも、開環重合体の水素添加物を射出成形する際においてシルバーストリークやゲルが発生しないものである。